



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 625

**CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO E SELÊNIO NA
PLATAFORMA COSTEIRA DO SUDESTE DO BRASIL**

Dissertação apresentada por:

ALINA CRIANE DE OLIVEIRA PIRES

Orientador: Prof. Dr. Marlon Carlos França (IFPA/PPGG)

BELÉM – PARÁ

2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBDSistema
de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará**

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P667c Pires, Alina Criane de Oliveira.

Concentração de mercúrio e selênio na Plataforma Costeira do
Sudeste do Brasil / Alina Criane de Oliveira Pires. — 2023.

x, 87 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Vinicius Tavares Kutter

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto
de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e
Geoquímica, Belém, 2023.

1. Metal. 2. Metalóide. 3. Massas d'água. 4. Ressurgência. 5. Cabo
Frio. I. Título.

CDD 551.9



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO E SELÊNIO NA PLATAFORMA COSTEIRA DO SUDESTE DO BRASIL

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

ALINA CRIANE DE OLIVEIRA PIRES

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOLOGIA, Linha de Pesquisa GEOLOGIA MARINHA E COSTEIRA.**

Data de Aprovação: 03 / 03 / 2023

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Vinicius Tavares Kutter
(Orientador – UFPA)

Prof. Dr. Daniel Ferreira Araújo
(Membro – UFPA)

Prof. Dr. Marlon Carlos França
(Membro – UFPA)

AGRADECIMENTOS

A minha filha, Aurora, que me motiva todos os dias a ser uma profissional melhor.

Aos meus pais, Adineiva Oliveira e Válber Pires, aos meus irmãos, Válber Filho, Marcus Gabriel, Tarsila Pires e Anakin Pires, pela confiança no meu progresso e pelo apoio emocional.

Ao meu orientador, Vinicius Kütter que apesar da intensa rotina de sua vida acadêmica aceitou me orientar nesta dissertação. As suas valiosas indicações fizeram toda a diferença.

A minha amiga e Madrasta, Josi Andrade, pelo apoio, confiança, durante toda trajetória acadêmica, que fez toda diferença em minha vida.

Agradeço ao meu namorado, Walker Motta que sempre esteve ao meu lado durante toda trajetória da dissertação, oferecendo todo apoio emocional.

A Rede de Geoquímica da PETROBRAS/Cenpes e Agência Nacional do Petróleo (ANP), Brasil, no âmbito do Projeto Ressurgência

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (Cnpq, Brasil)

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível superior (CAPES), pelo fornecimento da bolsa de auxílio para esta pesquisa.

Também agradeço a meu amigo, Willian Oliveira que sempre me ajudou e apoiou durante toda trajetória acadêmica.

A todos os mestres do PPGG, que contribuíram com a minha formação acadêmica e profissional durante a minha vida.

A coordenação e Secretaria do PPGG por serem solícitos em diversos momentos.

“A raça humana está desafiada, mais do que nunca antes, a demonstrar nosso domínio, não sobre a natureza, mas sobre nós mesmos”

Rachel Carson.

RESUMO

Recentes estudos têm abordado o aumento das concentrações de mercúrio (Hg) no Atlântico Sul, nos últimos 600 anos nas águas profundas desta bacia oceânica. Somado a essa crescente problemática, o Mercúrio possui alta toxicidade, além de sua capacidade de biomagnificação ao longo da teia trófica. Considerando a grande área do mar territorial brasileiro e pouca quantidade de informação a respeito deste elemento no Atlântico Sul, o presente estudo tem como objetivo apresentar dados da distribuição de Hg na plataforma do Sudeste do Brasil e sua relação com as principais massas de água da região. Dessa forma, este trabalho irá abordar dois tópicos: (i) Distribuição de Mercúrio e Selênio (Se) na Bomba biológica sob a influência da ressurgência na plataforma de Cabo Frio-RJ. Para isso, 79 amostras de plâncton (frações > 20 μ m, >64 μ m, >150 μ m e >300 μ m), foram coletadas na Plataforma Continental de Cabo Frio durante 7 cruzeiros oceanográficos em 2012. O Hg foi determinado por absorção atômica por geração de vapor frio e o Se por ICP-MS; (ii) Distribuição de Mercúrio nas massas d'água no Oceano Atlântico Sul (24°s A 20°s), Zona Econômica Exclusiva Brasileira. Para isso, foi realizada coleta de água em dois cruzeiros, um de 5 a 6 de novembro de 2016 a bordo do navio Ocean Stalwart, e outro de 5 a 20 de dezembro de 2016, foi coletada água em 17 pontos em perfis de profundidade. A determinação de HgT (não-filtrado) na água foi realizado de acordo com o método US EPA 1631. Estes dados compõem o banco de dados do Projeto Ressurgência, da rede de Geoquímica da Petrobras, e foram interpretados para esta dissertação. Os resultados de Hg no plâncton marinho apresentam valores maiores na fração do zooplâncton (0,138 μ g.g⁻¹) quando comparados a fração do fitoplâncton (0,064 μ g.g⁻¹), e demonstram um processo de biomagnificação e transferência trófica. Os valores de Se, no entanto, apresentam concentrações maiores no fitoplâncton e menores no zooplâncton. Estes resultados não foram suficientes para demonstrar o antagonismo entre Se e Hg, mas são observadas altas concentrações do Se em relação ao Hg, o que pode estar relacionado ao papel do Se como inibidor de Hg, tal qual relatado em outros trabalhos para a região do Atlântico Sul. A relação Hg:Al vs P:Al no plâncton por tamanhos de malha em comparação com o valor da crosta (Hg:Al), obteve uma proporção média acima da média do sedimento e da crosta, o que indica fontes biogênica/antropogênica, e da própria ressurgência, além da remineralização deste elemento na coluna d'água, influenciado pelo próprio fenômeno. O processo de circulação de Hg respondeu às condições físicas e químicas impostas pela ACAS, onde os valores de HgT e Se foram maiores sob atuação desta massa na região de estudo. As massas d'água ainda, apresentam altos valores de Hg na região de estudo, com as maiores médias de 6,5pM, e indicam forte

contribuição da circulação oceânica para as altas concentrações de Hg encontradas, além da descarga continental, e do tempo de residência deste metal em massas mais antigas. O carbono orgânico total (COT) parece ser importante proxy da concentração de Hg em águas marinhas. Ele pode ser responsável não só pela remineralização do Hg, como pode se associar a este elemento e moderar sua especiação principalmente em ambientes de fundo. A bomba biológica parece influenciar, mesmo em pequena escala, a transferência destes metais para o sedimento, principalmente devido à neve marinha, que redistribui e recircula estes elementos na coluna de água.

Palavras-chave: metal; metalóide; massa d'água; ressurgência; Cabo frio.

ABSTRACT

Recent studies have addressed the increase in mercury concentrations in the South Atlantic over the last 600 years in the deep waters of this oceanic basin. Added to this growing problem, Mercury has high toxicity, in addition to its ability to biomagnify along the trophic web. Considering the large area of the Brazilian territorial sea and little information about this element in the South Atlantic, the present study aims to present data on the distribution of Hg on the platform of Southeast Brazil and its relationship with the main water masses in the region. . Thus, this work will address two topics: (i) Distribution of Mercury and Selenium (Se) in the Biological Pump under the influence of upwelling on the Cabo Frio-RJ platform. For this, 79 samples of plankton (fractions $> 20\mu\text{m}$, $>64\mu\text{m}$, $>150\mu\text{m}$ and $>300\mu\text{m}$) were collected on the Cabo Frio Continental Shelf during 7 oceanographic cruises in 2012. Hg was determined by atomic absorption by generation of cold vapor and Se by ICP-MS; (ii) Distribution of Mercury in the water masses in the South Atlantic Ocean (24°s to 20°s), Brazilian Exclusive Economic Zone. For this, water was collected on two cruises, one from November 5 to 6, 2016 aboard the Ocean Stalwart ship, and another from December 5 to 20, 2016, at 17 points water was collected in depth profiles. The determination of HgT (non-filtered) in water was carried out according to the US EPA 1631 method. These data make up the Resurgence Project database, of the Petrobras Geochemistry network, and were interpreted for this dissertation. The results of Hg in marine plankton show higher values in the zooplankton fraction ($0.138\mu\text{g.g}^{-1}$) than in the phytoplankton fraction ($0.064\mu\text{g.g}^{-1}$), and demonstrate a process of biomagnification and trophic transfer. Se values, however, show higher concentrations in phytoplankton and lower concentrations in zooplankton. These results were not enough to demonstrate the antagonism between Se and Hg, but high concentrations of Se are observed in relation to Hg, which may be related to the role of Se as a Hg inhibitor, as reported in other studies for the region of the South Atlantic. The Hg:Al vs P:Al ratio in plankton by mesh sizes compared to crust value (Hg:Al), obtained an above average ratio of sediment and crust, which indicates biogenic/anthropogenic sources, and resurgence itself, in addition to the remineralization of this element in the water column, influenced by the phenomenon itself. The circulation process of this metal responded to the physical and chemical conditions imposed by the ACAS, where the values of HgT and Se were higher under the action of this mass in the study region. The water masses also present high Hg values in the study region, with the highest averages of 6.5pM , and indicate a strong contribution of the oceanic circulation to the high concentrations of Hg found, in addition to the continental discharge, and the time of residence

of this metal in older masses. TOC appears to be an important proxy for Hg concentration in marine waters. It may be responsible not only for the remineralization of Hg, but it may also associate with this element and moderate its speciation, mainly in background environments. The biological pump seems to influence, even on a small scale, the transfer of these metals to the sediment, mainly due to sea snow, which redistributes and recirculates these elements in the water column.

Keywords: metal; metalloid; body of water; upwelling; Cabo Frio.